## Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001470

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 008 022.4

Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 April 2005 (26.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EPO5/1470

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 008 022.4

Anmeldetag:

13. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Kettenbach GmbH & Co KG, 35713 Eschenburg/DE

Bezeichnung:

Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-

Dentalabformmaterial auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern

IPC:

A 61 K 6/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. März 2005

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

 $\sqrt{0}$ 

A 9161 03/00 EDV-L

### Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern

Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien auf Basis von alkoxysilylfunktionellen Polyethern, welche insbesondere zur Abdrucknahme geeignet sind, sowie daraus erhältliche Mischungen und deren Verwendung. Derartige Materialien werden in der Dentalmedizin bspw. zur Zahnabdrucknahme, Bissregistrierung oder Zahnprothesenunterfütterung eingesetzt.

Kondensationsvernetzende Dentalabformmaterialien enthalten üblicherweise hydroxylfunktionelle Polymere mit einem Siliconrückgrat, welche in Gegenwart feuchtigkeitshärtender Katalysatoren vernetzen und aushärten. Allerdings sind derartige Materialien aufgrund des Siliconrückgrats der Polymere vergleichsweise hydrophob, so dass diesen zwecks Herabsetzung der Oberflächenspannung und zur Einstellung der erforderlichen Benetzbarkeit erhebliche Anteile an Tensiden zugefügt werden müssen.

Alternativ dazu sind Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien bekannt, welche terminale Alkoxysilylgruppen aufweisende Polymere mit einem hydrophilen Polyetherrückgrat enthalten, die zur Benetzung der feuchten Zahnsubstanz ausreichend hydrophile Eigenschaften aufweisen. Üblicherweise bestehen diese Materialien aus einer Basiskomponente enthaltend alkoxysilylfunktionelle Polyether mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol, welche synthesebedingt auch Harnstoff- und/oder Urethangruppen aufweisen können, Füllstoffe sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, und einer Katalysatorkomponente, welche neben Füll- und ggf. weiteren Hilfsstoffen eine organische und/oder anorganische Säure als Katalysator enthält.

25

5

10

Aus der EP 0 269 819 B1 sind kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien bekannt, deren Basiskomponente Alkoxysilylendgruppen enthaltende Polyadditionsprodukte mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur und einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol enthalten, welche einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-%, einen Gehalt an Urethangruppen von 0,5 bis 10 Gew.-%, einen Gehalt an Harnstoffgruppen von 0,5 bis 10 Gew.-% sowie einen Gehalt an terminalen Alkoxysilylgruppen von 1 bis 25 Gew.-%, und, deren Katalysatorkomponente eine Abmischung enthaltend Wasser sowie organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsmengenverhältnissen (Wasser/Säure) von 1:0,01 bis 1:40, aufweisen. Allerdings ist die Synthese der in der Basiskomponente enthaltenden funktionellen Polyetherpolymere sehr aufwendig und teuer. Ein weiterer Nachteil dieser Dentalmaterialien liegt in dem Einsatz säurehaltiger Katalysatoren. Zum einen können durch die Säurekatalysatoren bei der Abformung im Patientenmund die Mundschleimhaut und der Zahnschmelz durch Säureätzung geschädigt werden. Zudem erlauben diese Systeme keinen Zusatz an stickstoffbasenhaltigen Substanzen, wie Adstringentien, bspw. Epinephrine, oder anderen säurelabilen therapeutischen Zusätze, da diese durch den Säurekatalysator aufgrund von Protonierung oder Spaltung inaktiviert werden.

In der EP 1 226 808 A2 werden kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien bestehend aus einer Basis- und Katalysatorkomponente offenbart, deren Basiskomponente alkoxysilylfunktionelle Polyether mit linearer oder verzweigter Hauptkette und einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol enthalten, welche einen Gehalt an Polyethergruppen von 20 bis 95 Gew.-%, einen Gehalt an terminalen Alkoxysilylgruppen von 0,2 bis 25 Gew.-% sowie ggf. einen Gehalt an Urethangruppen oder Harnstoffgruppen von bis zu 10 Gew.-%, und, deren Katalysatorkomponente eine Mischung enthaltend Wasser sowie organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsmengenverhältnissen von 1:0,01 bis 1:40, aufweisen. Vorzugsweise enthält die Kataly-

K 12 P 52

30

9. Februar 2004

25

5

10

satorkomponente p-Toluolsulfonsäurehydrat als Katalysator sowie ein Polyetherdiol und weitere Zusatzstoffe, wie Füllstoffe, Paraffin, Emulgator und dergl. Zwar sind die in diesen Dentalmaterialien eingesetzten funktionellen Polyetherpolymere gegenüber den zuvor genannten einfacher und kostengünstiger zu synthetisieren und zeichnen sich durch eine bessere Abbindkinetik aus. Allerdings machen auch diese Dentalmaterialien von säurehaltigen Katalysatoren Gebrauch, so dass einerseits die Gefahr der Schädigung der Mundschleimhaut sowie des Zahnschmelzes bei der Abformung im Patientenmund besteht und diesen Materialien zudem keine säurelabilen therapeutischen Zusätze zugesetzt werden können. Ein weiterer Nachteil der Systeme liegt in deren geringeren Lagerstabilität. So führt bspw., wie aus Vergleichsbeispiel 1 ersichtlich, die in der in Beispiel 3 aufgeführten Katalysatorkomponente enthaltende Säure zu einer Depolymerisation des Polyetherdiols, was zum einen zu einer Abnahme der Viskosität der Katalysatorkomponente und zum anderen zu einem Verbrauch an Säure führt, so dass nach mehreren Monaten Lagerungszeit weniger Katalysator für die Kondensationsreaktion zur Verfügung steht, woraus eine Verlängerung der Abbindezeit resultiert. Eine unabhängig von der Lagerungszeit gleichbleibende Abbindezeit ist allerdings eine der wichtigsten Anforderungen an ein dentales Abformmaterial.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein hydrophiles kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial auf Basis von Alkoxysilylpolyethern zur Verfügung zu stellen, welches lagerstabil ist, insbesondere eine konstante Reaktionskinetik auch nach mindestens 18 Monaten Lagerungszeit gewährleistet, eine gute Biokompatibilität aufweist und zudem den Zusatz säurelabiler Zusätze, wie stickstoffhaltiger Adstringentien, Medikamente, Bakterizide, Fungizide und dergl., ermöglicht.

K 12 P 52

5

10

15

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial der Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Überraschenderweise konnte im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden Zweikomponentenkondensationsvernetzende werden, dass Dentalabformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern enthaltend verstärkende Füllstoffe und/oder nichtverstärkende Füllstoffe sowie ggf. weitere in Dentalabformmaterialien übliche Zusatzstoffe nicht nur durch Säuren, sondern auch durch Basen und/oder Salzen einer Base mit einer Säure mit einer für Dentalmaterialien geeigneten Reaktionskinetik, insbesondere einer hierfür ausreichenden Verarbeitungs- und Abbindezeit, vernetzt und ausgehärtet werden können. Zudem war es für den Fachmann unerwartet, dass derartige Dentalmaterialien auch nach mehrmonatiger Lagerung eine gleichbleibende Reaktionskinetik, insbesondere eine konstante Verarbeitungs- und Abbindezeit, aufweisen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Dentalabformmaterialien liegt darin, dass diesen auch säurelabile Zusätze, insbesondere stickstoffhaltige Adstringentien, Medikamente, Bakterizide, Fungizide und dergl., zugesetzt werden können, ohne dass diese während der Lagerung abgebaut werden.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien als Katalysator d<sub>1</sub>) wenigstens eine Base, wobei mit Ausnahme anorganischer Basen, wie Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten und dergl., welche aufgründ ihrer toxikologischen Bedenklichkeit und/oder wegen zu langsamer Reaktionskinetik für dentalmedizinische Anwendungen ungeeignet sind, prinzipiell alle bekannten Basen, insbesondere organische Basen, Lewis-Basen, basische Ionenaustauscherharze, starke, sterisch gehinderte Basen und Superbasen, zu diesem Zweck geeignet sind.

30

25

5

10

Beispiele für geeignete organische Basen sind Amine, cyclische Amine, Amide, Guanidin, Guanidinderivate, Harnstoff, Harnstoffderivate, Sulfoxide und Sulfimide.

Besonders bevorzugt enthalten die Zweikomponenten-Dentalmaterialien als Katalysator d<sub>1</sub>) zumindest eine starke, sterisch gehinderte Base. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde überraschenderweise herausgefunden, dass bei Einsatz von starken, sterisch gehinderten Basen, im Vergleich zum Einsatz anderer Basen, nur eine sehr geringe Katalysatorkonzentration erforderlich, um Dentalmaterialien mit einer geeigneten Reaktionskinetik, insbesondere einer ausreichenden Verarbeitungs- und Abbindezeit, zu erhalten. Aufgrund der geringen erforderlichen Katalysatormenge weisen die resultierenden Dentalmaterialien auch eine hervorragende Biokompatibilität auf. Zudem wird auf diese Weise eine Reaktionskinetik mit Snap-Effekt, wie in der EP 1 226 808 A2, welche hiermit als Referenz eingeführt und somit als Teil der Offenbarung gilt, beschrieben, erzielt. Darüber hinaus zeigt dieses Katalysatorsystem eine gute Lagerstabilität auf und ist im Gegensatz zu Dentalabdruckmaterialien auf Basis von Aziridinopolyethern, wie sie bspw. in der PCT/EP02/05916, DE 197 53 456 und PCT/EP01/13852 offenbart sind, geruchs- und geschmacksneutral.

Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterialien als Katalysator  $d_1$ ) alle dem Fachmann bekannten starken, sterisch gehinderten Basen enthalten, wobei

25

5

10

•)

Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),

$$\begin{array}{c|c} H_3C & CH_3 \\ \hline N & \\ (H_3C)_2N - P - N(CH_3)_2 \\ \hline N(CH_3)_2 & tert-Butylimino-tris(dimethylamino)phosphoran \\ \hline N(CH_3)_2 & \end{array}$$

H<sub>3</sub>C — CH<sub>3</sub> tert-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphoran

N — N — N — N

35

25

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

50

45

K 12 P 52

25

H<sub>3</sub>C CH<sub>3</sub>

N C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin

2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin auf Polystyrol

1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)- $2\Lambda 5$ ,  $4\Lambda 5$ -catenadi(phosphazen)

$$(H_{3}C)_{2}N \qquad N \\ | \qquad | \qquad | \qquad | \\ (H_{3}C)_{2}N - P = N - P - N(CH_{3})_{2} \\ | \qquad | \qquad | \qquad | \\ (H_{3}C)_{2}N \qquad N(CH_{3})_{2}$$

55

50

1-Ethyl-2,2,4,4,4-pentakis(diethylamino)-2\Lambda5, 4\Lambda5-catenadi(phosphazen)

35

45

50

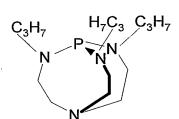
1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]- $2\Lambda^5$ , $4\Lambda^5$ -catenadi(phosphazen)

1-tert-Octyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]- $2\Lambda^5$ , $4\Lambda^5$ -catenadi(phosphazen)

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> H<sub>9</sub>C<sub>4</sub> C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

10

2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

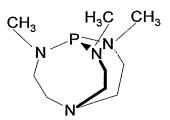


25

30

2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

35



45

2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan

sowie 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin, N,N-Dicyclohexylmethylamin, N,N-Diethylanilin, N,N-Diisopropyl-2-ethylbutylamin, N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropyl-3-pentylamin, N,N-Dimethylanilin, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin, 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0)non-5-en, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, Quinuclidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Pempidin, Tribu-

tylamin, —Triethylamin, N-Ethyldiisopropylamin, -3,3,6,9,9-Pentamethyl-2, $\pm 10$ -diazabicyclo-(4.4.0)dec-1-en, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,8-naphthalendiamine, 2,4,6-Tri-tert-butylpyridin und Tris(trimethylsilyl)amin als starke, sterisch gehinderte Basen besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt ist DBU als Basenkatalysator  $d_1$ ).

Alle zuvor genannten Basen d<sub>1</sub>) können jeweils einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden. Vorzugsweise werden toxisch verträgliche Basen eingesetzt, welche ausreichend basisch sind, um auch in geringen Konzentrationen eingesetzt einen ausreichenden katalytischen Effekt aufzuweisen und ggf. einen zusätzlichen Effekt, bspw. bei der Desensibilisierung von Zähnen, zu erzielen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien in Komponente B, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,001 bis 1 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 mmol/g wenigstens einer Base d<sub>1</sub>), welche bevorzugt eine starke, sterisch gehinderte Base d<sub>1</sub>) ist.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht der Katalysator d) anstelle der wenigstens einen Base d<sub>1</sub>) oder enthält der Katalysator d) zusätzlich zu der wenigstens einen Base d<sub>1</sub>) wenigstens ein Salz aus einer Base mit einer Säure d<sub>2</sub>). Vorzugsweise ist das wenigstens eine Salz d<sub>2</sub>) entweder ein Salz aus einer starken, sterisch gehinderten Base mit einer schwachen Säure oder ein Salz aus einer schwachen Base mit einer starken Säure. Besonders bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Salze aus einer starken Base mit einer schwachen Säure sind Salze von Diazabicycloundecen mit Ethylhexansäure, Ascorbinsäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure oder Benzoesäure. Die letztgenannten Säuren werden auch deshalb zur Salzbildung bevorzugt eingesetzt, weil diese neben einer hohen Katalyse-

5

10

15

25

Aktivität auch medizinische Wirkstoffeigenschaften sowie konservierende bzw.antioxidative Wirkung aufweisen. Besonders bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäß einzusetzende Salze aus einer starken Säuren mit einer schwachen Base sind Salze von Toluolsulfonsäure mit Pyridin oder Toluolsulfonsäure
mit N,N,2-,4-,6-Pentamethylanilin. Neben Toluolsulfonsäure sind als starke Säuren bspw. auch Schwefelsäure, Fluorsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure,
oder Fluoroschwefelsäure einsetzbar, wohingegen-Pyridin, Pentamethylanilin
und Pyrrol weitere bevorzugte Beispiele für schwache Basen sind.

5

10

15

25

30

9. Februar 2004

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien in Komponente B, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,001 bis 1,0 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 mmol/g wenigstens eines Salzes aus einer starken Base mit einer schwachen Säure d<sub>2</sub>) und/oder 0,0005 bis 0,5 mmol/g, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,25 und ganz besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,05 mmol/g wenigstens eines Salzes aus einer schwachen Base mit einer starken Säure d<sub>2</sub>).

Der Einsatz wenigstens eines Salzes aus einer Base mit einer Säure ist aus mehreren Gründen vorteilhaft. Zum einen bedingt ein Salz im Unterschied zu dem Einsatz einer freien Base oder, wie im Stand der Technik vorgesehen, einer freien Säure einen moderaten pH-Wert. Für das Salzpaar aus einer sterisch gehinderten Base mit einer schwachen Säure, bspw. DBU mit Ethylhexansäure, liegt der pH-Wert vorzugsweise zwischen 8 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 8 und 9, wohingegen für das Salzpaar aus einer starken Säure mit einer schwachen Base, bspw. Toluolsulfonsäure mit Pyridin, der pH-Wert vorzugsweise zwischen 2 und 7 und besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 beträgt. Aufgrund dieser moderaten pH-Werte ist eine gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien mit der Mundschleimhaut und dem Zahnschmelz gewährleistet, so dass keine Verätzungen oder Irritationen auftreten. Zudem verleihen die moderaten pH-Werte der genannten Katalysatorsalze d<sub>2</sub>),

K 12 P 52

also der Salze aus einer Base mit einer Säure, bevorzugt aus einer starken Base mit einer schwachen Säure oder aus einer starken Säure mit einer schwachen Base, den Dentalmaterialien eine ausgezeichnete Lagerstabilität, da diese Salze im Unterschied zu freien Säuren oder Basen gegenüber den anderen Inhaltsstoffen des Dentalmaterials chemisch inert sind, also insbesondere während der Lagerzeit und nach dem Aushärten keine Neben- oder Abbaureaktionen mit anderen Inhaltsstoffen, wie bspw. mit den Füllstoffen, mit dem als Pastenbildner eingesetzten Polyether oder dem Alkoxysilylpolyether, eingehen. Im Unterschied zu den genannten Katalysatorsalzen greifen bspw. starke Basen das häufig in Dentalmaterialien als Füllstoff eingesetzte Cristobalit an oder starke Säuren Polyether und Alkoxysilylpolyether, wobei die freie Base bzw. freie Säure verbraucht und damit die ursprünglich eingestellte Katalysatoraktivität reduziert wird. Dies führt zu einer verlängerten Aushärtezeit oder verhindert im Extremfall sogar eine Aushärtung. Ein Polymerabbau infolge von Neben- oder Abbaureaktionen nach dem Aushärten würde zudem zu mangelnder Formstabilität führen; eine solche Formstabilität ist jedoch unabdingbare Voraussetzung für die Abformung und die Modellerstellung. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes der erfindungsgemäß vorgesehenen Katalysatorsalze d<sub>2</sub>) liegt in der Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und Wirkstoffzusätzen, da der pH-Wert durch Auswahl eines geeigneten Katalysatorsalzes direkt auf die Erfordernisse des Wirkstoffes angepasst werden kann und so eine uneingeschränkte Wirksamkeit der Wirkstoffe sichergestellt ist. Des weiteren weisen die Dentalmaterialien gemäß dieser Ausführungsform aufgrund der überraschend geringen erforderlichen Konzentrationen an den genannten Katalysatorsalzen eine gute Biokompatibilität auf. Schließlich zeichnen sich die Dentalmaterialien gemäß dieser Ausführungsform auch durch eine ausgezeichnete Geruchs- und Geschmacksneutralität aus, was für ein dentales Abformmaterial eine wichtige Eigenschaft ist, um die Patientenakzeptanz zu erreichen und bspw. Würgereaktionen des Patienten bei der Applikation zu vermeiden.

30

25

5

10

Das in der Katalysatorkomponente B enthaltene Wasser führt durch Reaktionmit den Alkoxygruppen des Alkoxysilylpolythers zur Bildung von Silanolgruppen, welche wiederum die reaktiven Spezies für die Kondensationsreaktion darstellen. Vorzugsweise enthält die Katalysatorkomponente B des erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalabformmaterials, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,005 bis 2 mmol/g, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 mmol/g und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 mmol/g an Wasser.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das molare Verhältnis von Wasser zu Alkoxygruppen, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, zwischen 1:6 und 1:1,5 und besonders bevorzugt zwischen 1:4 und 1:2. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschenderweise gezeigt, dass eine dentalgerechte Reaktionskinetik, also eine vergleichsweise lange Verarbeitungszeit bei einer vergleichsweise kurzen Mundverweildauer, mit Snap-Effekt erzielt wird, wenn der Wassergehalt der Gesamtmischung ist.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien mit den erfindungsgemäß als Katalysator einzusetzenden Basen d<sub>1</sub>) und/oder Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren d<sub>2</sub>) mit einem pH-Wert von größer 7 ausschließ-Zweikomponentendie Inhaltsstoffe bzw. basenstabile lich Dentalabformmaterialien mit den erfindungsgemäß als Katalysator einzusetzenden Salzen aus schwachen Basen und starken Säuren d2) mit einem pH-Wert von kleiner 7 ausschließlich säurestabile Inhaltsstoffe, wobei basenstabil bzw. säurestabil im Sinne der vorliegenden Erfindung Verbindungen bezeichnet, welche selbst nach einer Lagerung von mindestens 12 Monaten so basen- bzw. säurestabil sind, dass keine merkliche Beeinträchtigung der ursprünglich eingestellten Reaktionskinetik auftritt.

25

5

10

Erfindungsgemäß enthält die Komponente A des erfindungsgemäßen-Dentalabformmaterials wenigstens einen verstärkenden Füllstoff b<sub>1</sub>) und/oder wenigstens
einen nicht-verstärkenden Füllstoff b<sub>2</sub>), wohingegen die Katalysatorkomponente
B keinen Füllstoff enthalten muss. Vorzugsweise enthält jedoch auch die Komponente B wenigstens einen verstärkenden Füllstoff e<sub>1</sub>) und/oder wenigstens
einen nicht-verstärkenden Füllstoff e<sub>2</sub>).

Als verstärkende Füllstoffe b<sub>1</sub>), e<sub>1</sub>) eignen sich insbesondere hochdisperse, aktive Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von wenigstens 50 m²/g. Besonders geeignet sind solche mit einer Einzelpartikelgröße im Nanometerbereich, welche als Aggregate und/oder Agglomerate vorliegen können. Bevorzugt ist der wenigstens eine verstärkende Füllstoffe b<sub>1</sub>), e<sub>1</sub>) eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid sowie gefällter und/oder pyrogener Kieselsäure besteht. Selbstverständlich können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als auch in hydrophobierter Form.

Ferner bevorzugt liegt der wenigstens eine verstärkende Füllstoff  $b_1$ ),  $e_1$ ) in Form von Nanopartikeln, als faser- oder blättchenförmiger Füllstoff, bspw. mineralischer, faserförmiger Füllstoff, oder als synthetischer, faserförmiger Füllstoff vor.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, in der Basis-komponente A verstärkende Füllstoffe b<sub>1</sub>) mit einem Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal 0,3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von maximal 0,15 Gew.-% einzusetzen, wobei der Wassergehalt erfindungsgemäß über Karl-Fischer Titration bestimmt wird.

5

10

15

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der-vorliegenden Erfindung; weist der wenigstens eine verstärkende Füllstoff b<sub>1</sub>) in der Basiskomponente A einen pH-Wert zwischen 5 und 9 und besonders bevorzugt zwischen 5,5 und 8,5, auf. Auf diese Weise wird eine Degradierung der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung vermieden.

Vorzugsweise enthält Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Dentalabformmaterials, bezogen auf die Komponente A, 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, und die Katalysatorkomponente B, bezogen auf die Komponente B, 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines verstärkenden Füllstoffs b<sub>1</sub>), e<sub>1</sub>).

Als nichtverstärkende Füllstoffe b<sub>2</sub>), e<sub>2</sub>) eignen sich prinzipiell dieselben Substanzen wie für die verstärkende Füllstoffe b<sub>1</sub>), e<sub>1</sub>), wobei die nichtverstärkenden jedoch zwingend eine BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g (Schriftenreihe Pigmente Degussa Kieselsäuren, Nummer 12, Seite 5 sowie Nummer 13, Seite 3) aufweisen. Bevorzugt ist der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoffe b<sub>2</sub>), e<sub>2</sub>), eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Erdalkalimetalloxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallfluorid, Erdalkalimetallcarbonaten, Calciumapatit (Ca<sub>5</sub>[(F, Cl, OH, ½CO<sub>3</sub>) | (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], insbesondere Calciumhydroxylapatit (Ca<sub>5</sub>[(OH) | (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumhydroxid, Siliciumdioxid, gefällter Kieselsäure und Calciumcarbonat besteht. Selbstverständlich können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als auch in hydrophobierter Form.

Vorzugsweise weisen die eingesetzten nichtverstärkenden Füllstoffe b<sub>2</sub>), e<sub>2</sub>) eine mittlere Korngröße von größer als 0,1 µm (Ullmann Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 21, Seite 523) auf.

9. Februar 2004

5

10

15

25

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoff b<sub>2</sub>) für die Basiskomponente A einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,05 Gew.-% aufweist.

5

10

15

25

30

Gemäß einer-besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoff b<sub>2</sub>) in der Basiskomponente A einen pH-Wert zwischen 5 und 9 und besonders bevorzugt zwischen 5,5 und 8,5, auf, um eine Degradierung der alkoxysilylfunktionellen Polyether während der Lagerung zu vermeiden.

Vorzugsweise enthält die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Dentalabformmaterials, bezogen auf die Komponente A, 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, und die Katalysatorkomponente B, bezogen auf die Komponente B, 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines nichtverstärkenden Füllstoffs b<sub>2</sub>), e<sub>2</sub>).

Insgesamt beträgt der Gesamtgehalt an Füllstoffen, bezogen auf die Gesamtmischung, bevorzugt 0,01 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass die in der Katalysatorkomponente B enthaltenen verstärkenden und nichtverstärkenden Füllstoffe einen pH-Wert zwischen 3,5 und 12 aufweisen. Sofern als Katalysator d) freie starke, sterisch gehinderte Basen eingesetzt werden, enthält die Katalysatorkomponente B vorzugsweise basenstabile Füllstoffe mit einem pH-Wert zwischen 6,0 und 12,0 und ganz besonders bevorzugt solche mit einem pH-

9. Februar 2004 K 12 P 52

Wert zwischen 7,0 und 11,0. Im Falle von Salzen aus starken, sterisch gehinderten Basen mit schwachen Säuren als Katalysator d) werden in der Katalysatorkomponente B vorzugsweise basenstabile Füllstoffe mit einem pH-Wert zwischen 6,0 und 11,0 und ganz besonders bevorzugt solche mit einem pH-Wert zwischen 7,0 und 10,0 eingesetzt. Wenn als Katalysator d) Salze aus starken Säuren mit schwachen Basen eingesetzt werden, enthält die Katalysatorkomponente B vorzugsweise basenstabile Füllstoffe mit einem pH-Wert zwischen 3,5 und 9,0 und ganz besonders bevorzugt solche mit einem pH-Wert zwischen 5,0 und 8,5.

10

15

5

25

Als alkoxysilylfunktionelle Polyether a) können prinzipiell alle Polyether enthaltend Alkoxysilylgruppen eingesetzt werden, wobei das Polyetherrückgrat linear und/oder verzweigt und beispielsweise aus Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran und/oder deren Copolymeren aufgebaut sein kann, wobei diese Monomere statistisch, blockweise oder in einer taktischen Ordnung vorliegen können. Als Starter für die Polyether und/oder Copolymere können einoder mehrwertige Alkohole verwendet werden, wie bspw. Methanol, Butanol, Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit und Sorbitol. Beispielsweise können Copolymere aus Polytetrahydrofuran mit Polyethylenoxid oder aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid eingesetzt werden, wobei reines Polypropylenoxid besonders bevorzugt ist. Ferner bevorzugt sind Polyether mit seitenständigen Alkylgruppen, wobei jede oder wenigstens jede zehnte Monomerstruktureinheit eine seitenständige Alkylgruppe trägt. Geeignete Handelsprodukte sind Acclaim 6300, Acclaim 2200, Acclaim 8200 und Acclaim 6300 der Bayer AG, Polyglycol P41/300 und Polyglycol P41/3000 (Clariant) sowie Poly-(ethylenglycol-ranpropylenglycol) (Aldrich). Bevorzugt weisen die Polyether a) ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 500 bis 25.000 g/mol und besonders bevorzugt von 5.000 bis 20.000 g/mol auf.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weistder wenigstens eine alkoxysilylfunktionelle Polyether einen Gehalt an Polyethergruppen zwischen 5 und 30 mmol/g und besonders bevorzugt zwischen 10
und 25 mmol/g auf.

5

10

Vorzugsweise ist die Alkoxysilylstruktureinheit bzw. sind die Alkoxysilylstruktureinheiten des Polyethers a), bezogen auf das Polymerrückgrat, terminal angeordnet und fallen unter die allgemeine Formel SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> mit R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy. Besonders bevorzugt weist der wenigstens eine Polyether a) einen Alkoxygruppengehalt von 0,02 bis 12 mmol/g, besonders bevorzugt von 0,04 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 0,04 bis 3 mmol/g, auf.

15

25

30

Durch die Art und Anzahl der Alkoxygruppen pro Siliziumatom lässt sich die Kondensationskinetik und damit der Verarbeitungs- und Abbindezeit des Dentalabformmaterials einstellen. Grundsätzlich gilt, dass Alkoxygruppen umso reaktiver sind desto kürzer deren Alkylgruppen, so dass Methoxygruppen reaktiver als Ethoxygruppen und Ethoxygruppen wiederum reaktiver als Butoxygruppen sind. Zudem nimmt die Reaktionskinetik der Kondensationsreaktion mit zunehmender Anzahl an Alkoxygruppen pro Siliziumatom zu, so dass drei pro Siliziumatom gebundene Methoxygruppen reaktiver als zwei Methoxy- und eine Alkylgruppe pro Siliziumatom sind. Beide Einflüsse sind derart korreliert, dass drei siliziumgebundene Ethoxygruppen ungefähr die gleiche Reaktivität aufweisen wie eine Alkoxysilylgruppe mit zwei Methoxygruppen und einer Alkylgruppe. Somit lassen sich durch Auswahl der Art und Anzahl der Alkoxygruppen pro Siliziumatom sowie über die Art des Alkylenspacers die Verarbeitungs- und Aushärtezeiten auf den gewünschten Wert einstellen. Bevorzugt werden diese Parameter derart gewählt, dass die Verarbeitungszeit 30 Sekunden bis 3 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 1 und 2,5 Minuten und ganz besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 2 Minuten und/oder die nach ISO 4823 bestimmte Abbindezeit im Patientenmund (sog. Mundverweildauer) maximal 10 Minuten,

9. Februar 2004 K 12 P 52

dezeit im Patientenmund (sog. Mundverweildauer) maximal 10 Minuten, besonders bevorzugt maximal 6 Minuten und ganz besonders bevorzugt maximal 4 Minuten beträgt.

Vorzugsweise weist der wenigstens eine Polyether a) als dritte Struktureinheit jeweils an den terminalen Alkoxysilylgruppen angeordnete Alkylenspacer, welche besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen und höchst besonders bevorzugt Methylengruppen sind, auf.

10

15

Zudem kann der wenigstens eine Polyether a) synthesebedingt als vierte Struktureinheit 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 4 mmol/g und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g Urethangruppen und/oder 0 bis 8 mmol/g und besonders bevorzugt 0 bis 2 mmol/g Harnstoffgruppen aufweisen. Insbesondere dann, wenn der wenigstens eine Polyether a) eine Harnstoff- und/oder Urethangruppe als vierte Struktureinheit aufweist, ist eine Methylengruppe als Spacer bevorzugt, da dann aufgrund des geringen räumlichen Abstandes zwischen der terminalen Alkoxysilylgruppe und der Urethangruppe bzw. Harnstoffgruppe die Hydrolyse der Alkoxygruppen besonders schnell abläuft (sog.  $\alpha$ -Effekt). Durch den Einsatz solcher  $\alpha$ -aktivierter Alkoxysilylpolyether werden hydrophile, lagerstabile Zweikomponenten-Dentalabformmassen erhalten, welche mit einem basischen Katalysator und/oder einem Katalysatorsalz aus einer starken Base und einer schwachen Säure bzw. aus einer starken Säure und einer schwachen Base überraschend schnell durch Kondensationsreaktion vernetzen.

Gemäß einer besondere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die einzelnen Struktureinheiten des wenigstens einen Polyethers a) folgendermaßen angeordnet:

9. Februar 2004 K 12 P 52

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & O \\
R^2 - Si - (CH_2)_{\overline{n}} & NH - C - O \\
R^3 & NH - C - O
\end{array}$$
[Polyether]

mit x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie m=0 oder 1, besonders bevorzugt m=1

oder

mit x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie l=0 oder 1, besonders bevorzugt l=1.

Die Herstellung dieser alkoxysilylfunktionellen Polyether ist bekannt und wird beispielsweise in der DE 101 04 079 A1, EP 0 629 819 B1, DE 101 39 132, US 4,906,707, EP 0 372 561 A1, EP 1 303 560 A1 und EP 0 170 865 B1, welche hiermit als Referenz eingeführt und als Teil der Offenbarung gelten, beschrie-

5

10

ben. Beispiele für kommerziell erhältliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyether sind MS Polymer S 203H, MS Polymer S 303H (Kaneka), Polymer XP ST55, ST50, ST51, ST53 (Hanse), SLM 414000, SLM 414001 (Wacker), Baycoll XP 2458 und Desmoseal XP 2447 (Bayer AG).

5

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dem erfindungsgemäßen Dentalabformmaterial ein oder mehrere der folgenden Zusatzbzw. Hilfsstoffe zuzusetzen:

10

- f) Puffersalze
- g) Wasserfänger,
- h) Pastenbildner,
- i) Tensid,
- j) Wirkstoff,
- 15

30

- k) Weichmacher,
- I) optische Abtastung ermöglichende Substanz,
- m) Geschmacks- und/oder Geruchsstoff,
- n) Diagnostik ermöglichende Substanz,
- o) Fluoridisierungsmittel,
- p) Bleichsubstanz,
- q) Desensibilisierungsmittel,
- r) Haftverbundvermittler,
- s) Farbstoff,
- t) Indikator,
- 25 u) Stabilisator (Antioxidanz).

Dem erfindungsgemäßen Dentalabformmaterial können optional Puffersalze f) zugesetzt werden, mit denen sich der pH-Wert der Katalysatorkomponente B und der Basiskomponente A einstellen lässt. Als besonders geeignet zu diesem Zweck haben sich Puffersysteme mit einem Puffersalz ausgewählt aus der aus

Alkalimetallhydrogencarbonat, Dialkalihydrogenphosphat, Tris(hydroxymethyl)—aminomethan, Phthalsäure-Monoalkalisalz, Phthalsäuremonotetramethylammoniumsalz, Ammoniumsalzen von Aminen, cyclischen Aminen, Amiden und cyclischen Amiden bestehenden Gruppe erwiesen. Wie der Fachmann erkennt ist der Zusatz eines Puffersystems f) insbesondere für die erste Ausführungsform, in der als Katalysator eine freie Base d<sub>1</sub>) eingesetzt wird, zweckmäßig. Ein solcher Zusatz kann aber selbstverständlich auch in der zweiten-Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der als Katalysator ein Salz aus einer Base mit einer Säure d<sub>2</sub>) eingesetzt wird, vorteilhaft sein.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Dentalmaterialien, vorzugsweise in Komponente A, wenigstens einen Wasserfänger g) auf, welcher besonders bevorzugt aus der Gruppe, welche aus Alkoxysilanen, Titanaten, wie Tetraisopropyltitanat, Zirkonaten, wie Tetrapropylzirkonat, Zeolithen, Aluminiumsulfat, wasserfreiem Calciumsulfat (bspw. Drierite<sup>®</sup>), Blaugel und Oxazolidinen besteht, ausgewählt ist.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, als Wasserfänger g) ein oder mehrere funktionelle Alkoxysilane einzusetzen, da durch solche Verbindungen die Vernetzungsgeschwindigkeit, die Struktur und die Eigenschaften des resultierenden Elastomers eingestellt werden können. Bevorzugt ist das wenigstens eine funktionelles Alkoxysilan eine Verbindung der allgemeinen Formel

 $R^4_{4-x}$ -Si- $R^5_x$ 

mit R<sup>4</sup>=H, Alkyl, Alkenyl, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X, wobei n=1 bis 6, R<sup>5</sup>=Alkoxy, X=NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, wobei R=Alkyl, Aminoalkyl, -CO, -OCH<sub>3</sub>, sowie X=0, 1, 2, 3 oder 4,

10

15

5

25

wobei besonders bevorzugt R<sup>4</sup>= Alkenyl oder -(CH<sub>2</sub>)n-X-mit X=NHR und n=1 oder 3 und/oder x=3 oder 4 und R=-OCH<sub>3</sub>.

Besonders bevorzugt ist das wenigstens eine funktionelle Alkoxysilan g) Vinyltrimethoxysilan und/oder N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat. Die beiden zuvor genannten Verbindungen-sind reaktive Silane, welche nicht nur die Vernetzungsgeschwindigkeit bei der Aushärtung erhöhen, sondern auch als Wasserfänger zur Beseitigung von in der Komponente A der Dentalzusammensetzung noch vorhandenen Wasserspuren fungieren und so eine vorzeitige Viskositätserhöhung oder Vernetzung des Alkoxysilylpolyethers während der Lagerung verhindern. Zudem kann durch den Einsatz von Vinyltrimethoxysilan, welches bei der Kondensationsreaktion in das Elastomerennetzwerk eingebaut wird, die mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Dentalmaterials eingestellt werden. Insbesondere bei den erfindungsgemäßen Dentalabformmaterialien, welche Alkoxysilylpolyether mit einem Methylenspacer an den terminalen Alkoxysilylgruppen aufweisen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Komponente A sowohl Vinyltrimethoxysilan als auch N-Trimethoxysilylmethyl-Omethylcarbamat zuzusetzen, da hier die Reaktivität von Vinyltrimethoxysilan oftmals nicht alleine zur Stabilisierung gegenüber Wasser ausreicht. Zudem führt N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat in der Komponente A nach dem Vermischen mit der Katalysatorkomponente zu einer hohen Vernetzung der aus der Kondensationsreaktion resultierenden Produkte und damit zu ausgehärteten Dentalmaterialien mit hoher Reißfestigkeit, guter Elastizität und guten Rückstelleigenschaften.

N-Vinyltrimethoxysilan und/oder zusätzlich zu Alternativ oder Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat kann den erfindungsgemäßen Dental-3-(2-Silan vorzugsweise auch funktionelles als abformmaterialien Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan zugesetzt sein. Diese Verbindung stellt

30

25

5

10

einerseits einen hochbasischen Katalysator und andererseits-einen Vernetzerdar. Aufgrund der basischen Eigenschaften der Aminogruppe reagiert diese Substanz stark alkalisch, so dass in Gegenwart von Wasser unter Hydrolyse und Freisetzung von Methanol Silanole gebildet werden, welche über Si-O-Si-Bindungen vernetzen.

Des weiteren enthalten die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien vorzugsweise, und zwar besonders bevorzugt in der Katalysatorkomponente B, wenigstens einen Pastenbildner h), da dieser die Einstellung einer pastenartigen Konsistenz, bspw. dünn-, mittel- oder zähfließend, sowie eine homogene Vermischung der wässrigen Base und der festen verstärkenden und nichtverstärkenden Füllstoffen ermöglicht. Vorzugsweise wird als wenigstens ein Pastenbildner h) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Polyethern, Polyvinylpyrrolidonen, Polyurethanen, Polyestern, Wachsen, Vaseline, Paraffinölen, Siliconölen, Glycerin, Propylengycolen, Polypropylenglycolen, Ethylenglycolen, Polyethylenglycolen, Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Polysacchariden, Glycerin und Poly(meth)acrylsäuren besteht, eingesetzt. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Dentalabformmaterialien auch eine beliebige Kombination zweier oder mehrerer der zuvor genannten Verbindungen enthalten. Bei Einsatz einer freien, starken sterisch gehinderten Base in der Katalysatorkomponente B) sind solche der oben genannten Verbindungen ganz besonders bevorzugt, die basenstabil sind, so dass diese nicht während der Lagerung mit der in der Katalysatorkomponente B enthaltenen Base unter Verbrauch von Hydroxidionen reagieren, so dass auch nach längerer Lagerzeit die Basenkonzentration der Katalysatorkomponente B und somit die Verarbeitungs- und Aushärtezeit des erfindungsgemäßen Dentalabformmaterials konstant bleibt.

5

10

15

Bei den ggf. als Tensid, Emulgator und/oder Stabilisator eingesetzten Verbindungen i) handelt es sich vorzugsweise um anionische Tenside, besonders bevorzugt Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate oder Alkylbenzolphosphate, kationische Tenside, besonders bevorzugt Tetraalkylammoniumhalogenide, nichtioni-Alkylund Alkylphenylbesonders bevorzugt sche Tenside, Polyalkylalkylenoxide, Fettsäurealkoxylate, Fettalkoholalkyloxylate sowie deren Alkylether und Alkylester, Fettsäurealkylolamide, Saccharosefettsäureester, Trialkylaminoxide, Silicontenside oder Fluortenside, oder um amphotere Tenside, besonders bevorzugt sulfatierte oder oxyethylierte Kondensationsprodukte aus Alkenylphenolen und Formaldehyd, Ethylenoxid-propylenoxid-Blockpolymerisate oder modifizierte Polysiloxane. Zusätzlich oder alternativ dazu können auch Derivate der zuvor genannten Tenside eingesetzt werden, bspw. solche, die über funktionelle Gruppen, wie -OH, -CH=CH2, -OCO-(CH3)C=CH2 sowie Alkoxysilylgruppen, verfügen. Zudem können, wenn auch weniger bevorzugt, andere, dem Fachmann bekannte Tenside eingesetzt werden.

Zudem können die erfindungsgemäßen Dentalabformmaterialien eine oder mehrere Wirkstoffe j) enthalten, welche in Abhängigkeit von deren chemischen Funktionalität in der Basiskomponente A oder der Katalysatorkomponente B enthalten sind. Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Wirkstoffen zählen insbesondere Adstringentien, wie Epinephrine, antibakteriell und/oder antifugal wirkende Substanzen, wie Hexitidine (bspw. 5-Amino-1, 3-bis(2-ethylhexyl)-5-methylhexahydropyrimidin), Triclosane (bspw. 2,4,4'-Trichloro-2-hydroxydiphenylether) und Chlorhexidin:

25

5

10

Als Weichmacher k) kommen insbesondere nicht reaktive Polyether, Polyester, Polyurethane, Phthalate, Mono-, Di-, Tri- oder höherwertige Ester, insbesondere Acetyltributylcitrat, in Betracht, welche je nach deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden.

5

Als die optische Lesbarkeit/Abtastung ermöglichenden Verbindungen I) können alle dem Fachmann zu diesem Zweck bekannte Sübstanzen, insbesondere Metallpulver, Metallpigmente, Metallicpigmente und Titandioxid, eingesetzt werden, welche je nach deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden.

10

Zudem können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien in einer der beiden oder in beiden Komponenten übliche Geschmacks- und/oder Geruchsstoffe m) und/oder für die Diagnostik nützliche Zusätze n) enthalten, wie sie bspw. in der EP 1 339 373, PCT/EP00/05418 und DE 100 61 195 beschrieben sind.

15

Als Fluoridierungshilfsstoffe o) haben sich insbesondere Natriumfluorid, Kalium-fluorid, Ammoniumfluorid, Fluorphosphate und Aminflouride, wie N'-Octadecyl-bimethylendiamin-N, N, N'-bis(2-ethanol)-dihydrofluorid (wie in ZM 93, Nummer 15, Seite 32 ff. beschrieben), als geeignet erwiesen, welche ebenfalls in Abhängigkeit von deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden können.

25

Zudem kann das erfindungsgemäße Dentalabformmaterial in der Komponente A und/oder der Komponente B als Bleichsubstanz p) eine oder mehrere verschiedene Peroxide enthalten, welche vorzugsweise aus der Gruppe, welche aus Alkalimetall- und Erdalkalimetallperoxiden, Wasserstoffperoxid sowie Carbamidperoxid besteht, ausgewählt sind.

Beispiele für geeignete Desensibilisierungsmittel q) sind Kaliumsalze, wie Kaliumnitrat, Nelkenöl und Eugenol.

Als Haftverbundvermittler r), bspw. zur Ausbildung eines Haftverbundes zwischen dem Abformmaterial und einem Abformlöffel aus Edelstahl und/oder Kunststoff, eignen sich insbesondere Alkoxysilane, Epoxysilane, Aminosilane und Methacrylatsilane.

Beispiele für geeignete Farbstoffe s) sind Farbstoffpigmente in Form von Al-, Ca-, Ba-Oxiden/verlackter Farbstoff, welche wie die zuvor beschriebenen Hilfsstoffe, sofern nicht anders angegeben, in Abhängigkeit von deren chemischen Natur der Komponente A und/oder der Komponente B zugesetzt werden können.

Des weiteren können den erfindungsgemäßen Dentalabformmaterial in der Komponente A und/oder der Komponente B Farbstoffindikatoren t) zugesetzt sein, welche ihre Farbe in Abhängigkeit von dem pH-Wert, bspw. aufgrund von pH-Wert-Änderungen beim Vermischen der Komponenten A und B, oder beim Kontakt mit Wasser ändern.

Als Stabilisatoren und/oder Antioxidantien u) können den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalmaterialien insbesondere aus der aus polymerem Trimethyl-dihydrochinolin, Diphenylderivaten, Phenothiazin, Phenyl-α-naphthylamin, 4, 4'-Methylen-bis-2,6-di-tert.-butylphenol, Butylhydroxyanisol (BHA) und Methoxyphenol (Hydroxyanisol) bestehenden Gruppe ausgewählte Verbindungen eingesetzt werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind die von der Firma Ciba-Geigy kommerziell erhältlichen Produkte Irganox 1010, 1076, 1035, MD 1024, Irgafos 168, 38, Irgacor 252 LD/252FC, 1405, 1930, 153, Tinuvin 328, P, 384, 900, 928, 327, 1130, 400, 292, 144, 123, 622 sowie Chimassorb 119.

5

10

15

25

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Zweikomponenten-Dentalmaterial in geeigneten Primärverpackungen, wie Tuben, Dosen, und besonders bevorzugt in Kartuschen und Schlauchbeuteln, wie sie bspw. in der EP 0 723 807 A2, EP-A-0 541 972, PCT/EP/980193, EP-A-0 492 412, EP-A-0 492 413 und EP 0 956 908 A1, welche hiermit als Referenz eingeführt und somit als Teil der Offenbarung gelten, beschrieben sind, gelagert und auf die spätere Verwendung zugeschnitten proportioniert ist.

5

10

15

25

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen, welche durch Vermischen der Komponenten A und B des zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Dentalabformmaterials erhältlich sind. Vorzugsweise wird die Basiskomponente A mit der Katalysatorkomponente B in einem Verhältnis von 1:2 bis 20:1, besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1 und ganz besonders bevorzugt von 2:1, 4:1 und 5:1, vermischt. Diese Mischungen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Benetzbarkeit und ein hervorragendes Anfließverhalten an feuchte Zahn- und Gewebssubstanz aus. Trotz dieser guten hydrophilen Eigenschaften quillt das Material nicht bei Kontakt mit wässrigen Medien, wie Wasser, Speichel, Blut, Desinfektionsbad oder wässrigem Gipsbrei. Die gute initiale Benetzbarkeit der Mischungen ist wichtig für die detailgetreue Abformung des Abformmaterials in dem Patientenmund während der Verarbeitung und dem ersten Kontakt mit feuchter Mund-/Zahnsubstanz und drückt sich durch einen niedrigen Kontaktwinkel von kleiner 50°, gemessen mit einem Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss bei 20 °C mit der Messmethode "liegender Tropfen", aus. Zudem zeichnet sich auch das ausgehärtete Abformmaterial zum Zeitpunkt des Ausgießens mit Gips (direkt oder 2 Stunden nach dem Aushärten) durch einen Kontaktwinkel von kleiner 60° aus.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von den Erfindungsgedanken demonstrierenden, diesen aber nicht einschränkenden Beispielen erläutert.

9. Februar 2004 K 12 P 52

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B mit unterschiedlichen freien, starken, sterisch gehinderten Basen gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen einer starken, sterisch gehinderten Base und gegebenenfalls eines Zusatzstoffes wurden in 2,16 Teilen entmineralisiertem Wasser (pH 5,5) gelöst. Die Lösung wurde in einem Vakuummischbecher mit 44 Teilen Polypropylenglycol mit einer Molmasse von 4.000 g/mol, 45 Teilen Calciumcarbonat mit einer mittleren Korngröße von 6 μm und einer BET-Oberfläche von 1 m²/g und 5 Teile Calciumcarbonat mit einer mittleren Korngröße von 0,5 μm und einer BET-Oberfläche von 30 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, die verschiedene Katalysatorkomponenten B des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt. Diese wiesen pH-Werte im Bereich von pH 9 bis pH 14 auf (siehe Tabelle 1).

#### Herstellung einer Basiskomponente A

In einem Vakuummischer wurden unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre 42 Teile eines Polypropylenglycols, das endständig über Urethangruppen und Methylenspacer mit Dimethoxymethylsilylgruppen funktionalisiert war, wobei das funktionalisierte Polypropylenglycol eine Viskosität bei 20°C von 15.000 mPa's aufwies mit 53 Teilen eines getrockneten mit Trimethylsilylgruppen oberflä-

5

10

15

30

chenmodifizierten Cristobalitfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße-von 7 μm,-zwei Teilen einer getrockneten, hochdispersen, pyrogen hergestellten, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g, einem Teil Vinyltrimethoxysilan, einem Teil N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat und 0,4 Teilen Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurd nente A

5

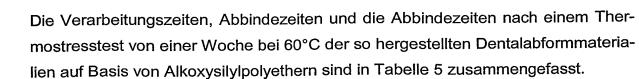
25

30

Es wurde ein mittelfließendes Material (ISO 4823) erhalten, das die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellt. Das Material wurde in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

Mischung der Katalysatorkomponenten B und der Basiskomponente A

Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponente B und 5 Teile der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.



Die Beispiele 1a bis 1e zeigen, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei Auswahl geeigneter, sterisch gehinderter Basen überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Systeme hervorragende Aushärtekinetik ermöglicht. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit langen Verarbeitungszeiten herstellen. Die Systeme zeichnen sich im Gegensatz zu dem Vergleichsbeispiel 1 durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität aus, wohingegen das in der EP 1

226 808 A2, Beispielen 3 und 5 offenbarte säurekatalysierte System, das nach Lagerung im Themostresstest (eine Woche 60 °C) keine Aushärtung mehr aufweist (vgl. Vergleichsbeispiel 1).

#### 5 Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

15

25

30

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B mit unterschiedlichen Katalysatorsalzen aus starken, sterisch gehinderten Basen und schwachen Säuren gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

10 Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Die in Tabelle 2 angegebenen Mengen eines Salzes aus einer starken, sterisch gehinderten Base und einer schwachen Säure wurden in 2,16 Teilen entmineralisiertem Wasser (pH 5,5) gelöst. Die Salzlösung wurde in einem Vakuummischbecher mit 44 Teilen Polypropylenglycol mit einer Molmasse von 4.000 g/mol, 45 Teilen Calciumcarbonat mit einer mittleren Korngröße von 6 μm und einer BET-Oberfläche von 1 m²/g und 5 Teilen Calciumcarbonat mit einer mittleren Korngröße von 0,5 μm und einer BET-Oberfläche von 30 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, die verschiedene Katalysatorkomponenten B des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt. Diese wiesen pH-Werte im Bereich von pH 8 bis pH 14 auf (siehe Tabelle 2).

#### Herstellung einer Basiskomponente A

In einem Vakuummischer wurden unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre 42 Teile eines Polypropylenglycols, das endständig über Urethangruppen und

Methylenspacer mit Dimethoxymethylsilylgruppen funktionalisiert war, wobei das funktionalisierte Polypropylenglycol eine Viskosität bei 20°C von 15.000 mPa's aufwies mit 53 Teilen eines getrockneten mit Trimethylsilylgruppen oberflächenmodifizierten Cristobalitfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße von 7 μm, zwei Teilen einer getrockneten, hochdispersen, pyrogen hergestellten, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g, einem Teil Vinyltrimethoxysilan, einem Teil N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat und 0,4 Teilen Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

10

5

Es wurde ein mittelfließendes Material (ISO 4823) erhalten, das die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellt. Das Material wurde in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/Al/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

15

Mischung der Katalysatorkomponenten B und der Basiskomponente A



Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponente B und 5 Teile der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

25

Die Verarbeitungszeiten, Abbindezeiten und die Abbindezeiten nach einem Thermostresstest von einer Woche bei 60°C der so hergestellten Dentalabformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in Tabelle 5 sowie weitere anwendungstechnische Eigenschaften in Tabelle 6 zusammengefasst.

30

Die Beispiele 2a bis 2i zeigen, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei Auswahl geeigneter Salze aus starken, sterisch gehinderten Basen und schwa-

chen Säuren überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Systeme hervorragende Aushärtekinetik ermöglicht. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit langen Verarbeitungszeiten herstellen. Die Systeme zeichnen sich im Gegensatz zu dem Vergleichsbeispiel 1 durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität aus, wohingegen das in der EP 1 226 808 A2, Beispielen 3 und 5 offenbarte säurekatalysierte System, das nach Lagerung im Themostresstest (eine Woche 60 °C) keine Aushärtung mehr aufweist (vgl. Vergleichsbeispiel 1).

Wie aus Tabelle 6, Beispiel 2b) hervorgeht, erfüllen die weiteren technischen Daten der erfindungsgemäßen Materialien wie Shore A Härten, Rückstellung nach der Verformung, Konsistenzen der Einzelkomponenten und der Mischung, linearen Maßänderungen und Kontaktwinkel alle Anforderungen für ein funktionsfähiges Dentalabformmaterial. Insbesondere die Hydrophilie, die durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt wird, zeigt hervorragende Werte.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B mit unterschiedlichen Katalysatorsalzen aus starken Säuren und schwachen Basen gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung)

Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Die in Tabelle 3 angegebenen Mengen eines Katalysatorsalzes aus einer starken Säure und schwachen Base wurden in 2,86 Teilen entmineralisiertem Wasser (pH 5,5) gelöst. Die Lösung wurde in einem Vakuummischbecher mit 44 Teilen Glycerin, 45 Teilen Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 7 µm und 5 Teilen hochdisperser, hydrophobierter Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

25

5

10

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, die verschiedene Katalysatorkomponenten B des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt. Diese wiesen pH-Werte im Bereich von pH 1 bis pH 3 auf (siehe Tabelle 3).

#### Herstellung einer Basiskomponente

In einem Vakuummischer wurden unter trockener Argon-Schutzgasatmosphäre 42 Teile eines Polypropylenglycols, das endständig über Urethangruppen und Methylenspacer mit Dimethoxymethylsilylgruppen funktionalisiert war, wobei das funktionalisierte Polypropylenglycol eine Viskosität bei 20°C von 15.000 mPa's aufwies mit 53 Teilen eines getrockneten mit Trimethylsilylgruppen oberflächenmodifizierten Cristobalitfüllstoffs mit einer mittleren Korngröße von 7 µm, zwei Teilen einer getrockneten, hochdispersen, pyrogen hergestellten, hydrophobierten Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 170 m²/g, einem Teil Vinyltrimethoxysilan, einem Teil N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat und 0,4 Teilen Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

Es wurde ein mittelfließendes Material (ISO 4823) erhalten, das die Basiskomponente A des erfindungsgemäßen Abformmaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellt. Das Material wurde in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt.

#### Mischung der Katalysatorkomponenten B und der Basiskomponente A

Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponente B und 5 Teile der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System,

30

25

5

10

Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

Die Verarbeitungszeiten, Abbindezeiten und die Abbindezeiten nach einem Thermostresstest von einer Woche bei 60°C der so hergestellten Dentalabformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Die Beispiele 3a bis 3e zeigen, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei Auswahl geeigneter Salze aus starken Säuren und schwachen Basen überraschenderweise eine für kondensationsvernetzende Systeme hervorragende Aushärtekinetik ermöglicht. Es lassen sich schnellabbindende Abformmaterialien mit langen Verarbeitungszeiten herstellen. Die Systeme zeichnen sich im Gegensatz zu dem Vergleichsbeispiel 1 durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität aus, wohingegen das in der EP 1 226 808 A2, Beispielen 3 und 5 offenbarte säurekatalysierte System, das nach Lagerung im Themostresstest (eine Woche 60 °C) keine Aushärtung mehr aufweist (vgl. Vergleichsbeispiel 1).

#### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

(Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B unter Verwendung eines Katalysatorsalzes aus einer starken sterisch gehinderten Base und einer schwachen Säure gemäß der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit unterschiedlichen antibakteriellen Substanzen oder Adstringentien)

Herstellung verschiedener Katalysatorkomponenten B

Die in Tabelle 4 angegebenen Mengen von adstringierenden bzw. antibakteriellen Zusätzen wurden mit 5,62 Teilen eines Salzes aus 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und Ethylhexansäure in 2,16 Teilen entmineralisiertem Wasser (pH 5,5) gelöst. Die Lösung wurde in einem Vakuummischbecher mit 44 Teilen Polypropylenglycol mit M = 4000 g/mol, 45 Teilen Calcium-

25

30

5

10

carbonat mit einer mittleren Korngröße von 6 µm und einer BET-Oberfläche von 1 m²/g und 5 Teilen Calciumcarbonat mit einer mittleren Korngröße von 0,5 µm und einer BET-Oberfläche von 30 m²/g für 5 Minuten gemischt. Danach wurde weitere 30 Minuten unter Vakuum homogen gemischt.

5

Es wurden mittelfließende Materialien (ISO 4823) erhalten, welche die Katalysatorkomponente B des erfindungsgemäßen Abformaterials auf Basis von Alkoxysilylpolyethern darstellen. Die Materialien wurden in Schlauchbeutel (Verbundfolie PE/AI/PE) abgefüllt und aufbewahrt. Diese wiesen pH-Werte im Bereich von pH 8 bis pH 11 auf (siehe Tabelle 4).

10

Mischung verschiedener Katalysatorkomponenten B aus Beispiel 4 mit der Basiskomponente A aus Beispiel 2

15

Jeweils 1 Teil der zuvor beschriebenen Katalysatorkomponente B und 5 Teile der nach Beispiel 2 hergestellten Basiskomponente A wurden mit Hilfe eines elektrischen Austraggeräts aus Schlauchbeuteln (Plug & Press System, Kettenbach GmbH & Co. KG) über einen dynamischen Mischer (Kettenbach GmbH & Co. KG) homogen gemischt.

Die Verarbeitungszeiten, Abbindezeiten und Abbindezeiten nach einem Thermostresstest von einer Woche bei 60°C der so hergestellten Dentalabformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in Tabelle 5 und weitere anwendungstechnische Eigenschaften in Tabelle 6 zusammengefasst.

25

Wie aus Tabelle 6, Beispiel 4c) hervorgeht, erfüllen die weiteren technischen Daten der erfindungsgemäßen Materialien wie Shore A Härten, Konsistenzen der Einzelkomponenten und der Mischung, linearen Maßänderungen und Kontaktwinkel alle Anforderungen für ein funktionsfähiges Dentalabformmaterial. Insbesonde-

re die Hydrophilië, die durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt wird, zeigt hervorragende Werte.

Die Beispiele 4a bis 4e zeigen nach Zusatz adstringierender und antimikrobieller Wirkstoffe in die Katalysatorkomponente B der erfindungsgemäßen Dentalabformmaterialien eine stabile Reaktionskinetik. Darüber hinaus sind die Katalysatorpasten mit den Wirkstoffzusätzen auch im Thermostresstest lagerstabil.

Bekannte Abformsysteme nach dem Stand der Technik sind ungeeignet Adstringentien und antimikrobielle Zusätze zu tolerieren. Die adstringierenden bzw. antimikrobiellen Eigenschaften der o.g. Wirkstoffe kommen beim erfindungsgemäßen Dentalabformmaterial durch dessen hydrophile Eigenschaften besonders gut zur Wirkung, da ein intensiver Austausch zwischen hydrophilem Abformmaterial und Mundschleimhaut stattfindet.

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

5

10

15

(Säurekatalysiertes kondensationsvernetzendes Dentalabformmaterial auf Basis von Alkoxysilylpolyethern gemäß Beispielen 3 und 5 der EP 1 226 808 A2)

Ein säurekatalysiertes Dentalabformmaterial nach dem Stand der Technik auf Basis von Alkoxysilypolyethern bestehend aus einer sauren Katalysatorkomponente B und einer Basiskomponente A wird gemäß Beispielen 3 und 5 der EP 1 226 808 A2 hergestellt und gemischt.

Die Verarbeitungszeiten, Abbindezeiten und die Abbindezeiten nach einem Thermostresstest von einer Woche bei 60°C der gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Dentalabformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

9. Februar 2004 K 12 P 52

Im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern zeigt das säurekatalysierte System aus EP 1 226 808 A2 (Beispiele 3 und 5) nach Lagerung im Themostresstest (eine Woche 60 °C) keine Aushärtung mehr.

5

K 12 P 52

KEIL&SCHAAFHAUSEN -39-

Tabelle 1

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare freie, starke, sterisch gehinderte Basen gemäß Beispiel 1

Katalysatorpaste	Freie, starke sterisch gehinderte	Menge freie,	Zusätze	Menge	pH-Wert
	Base	starke, ste-		Zusätze	der Paste
		risch gehin-		(Teile)	
		derte Base			
		(Teile)			
1a	1,1,3,3-Tetramethylguanidin	0,50	ohne	00,00	14
1b	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	1,44	ohne	00'0	14
10	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	1,44	KCI	0,27	13
1d	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	1,44	NaHCO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	0,22	14
1e	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	1,44	Tris-(hydroxymethyl)-	1,15	14
			methylamin <sup>1)</sup>		
Vergleichsbeispiel 1	p- Toluolsulfonsäure: gemäß	Säure: 2,30			4
	EP 1 226 808 A2				

1) Puffersalze

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatorsalze aus starken, sterisch gehinderten Basen und schwachen Säuren ge-mäß Beispiel 2

Katalysa-	Starke, sterisch gehinderte Base	Menge an Base	Schwache Säure	Menge an Säure	pH-Wert der
torpaste		(Teile)		(Teile)	Paste
2a	1,1,3,3-Tetramethylguanidin	1,09	Ethylhexansäure	1,36	O
2b	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec- 7- en	1,44	Ethylhexansäure	1,36	∞
2c	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non- 5- en	1,17	Ethylhexansäure	1,36	ω
2d	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec- 5- en	1,32	Ethylhexansäure	1,36	6
2e	7-Methyl-1.5.7-	1,45	Ethylhexansäure	1,36	6
	triazabicyclo[4.4.0]non- 5- en				
2f	2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-	1,44	Ethylhexansäure	1,36	6
	1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan				
2g	Phosphazen P1-Base <sup>1)</sup>	2,96	Ethylhexansäure	1,36	6
2h	Phosphazen P2-Base 2)	3,21	Ethylhexansäure	1,36	· &
2i	Phosphazen P4-Base 3), 1 molare	8,52	Ethylhexansäure	1,36	14
<u>-</u>	Lösung in n-Hexan				
	The state of the s				

<sup>1)</sup> tert- Butylimino- tri(pyrrolidino) phosphoran

 $<sup>^2</sup>$  1- Ethyl- 2,2,4,4,4- pentakis(dimethylamino)-  $2\Lambda^5$  ,  $4\Lambda^5$ - catenadi(phosphazen)

 $<sup>^{3)}</sup>$  1- tert- Butyl- 4,4,4- tris(dimethylamino)- 2,2- bis[tris(dimethylamino)- phosphoranylidenamino]-  $2\Lambda^5$ ,  $4\Lambda^5$ - catenadi(phosphazen)

KEIL&SCHAAFHAUSEN -41-

Tabelle 3

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatorsalze aus starken Säuren und schwachen Basen gemäß Beispiel 3

	: 0	Mondo	Schwache Bace	Menae an	pH-Wert der	
Katalysator-	Starke Saure	Menge an	Scilwaciic Dasc			
paste		Säure (Teile)		Base (Teile)	Paste	
		, = 0		0.02	ď	_
3a	p-Toluolsulfonsäure	0,54	Pyriain	0,40	>	
			williand Later Lat	27.0	ď	
3b	p-Toluolsulfonsäure	0,54	N,N-Z,4,6-Pentametnylanını	<b>†</b>		
				07.0	•	
30	p-Toluolsulfonsäure	0,54	Pyrrol	o, o		
				000	~	
3d	p-Toluolsulfonsäure	0,54	Polyvinyipyrrolidon (PVP)	0,32	-	
				7, 0	~	_
3e	<b>Trifluormethansulfonsäure</b>	0,43	N,N-2,4,6-Pentametnylanılın	74,0	o	

- 42 -

Tabelle 4

Beispiele für erfindungsgemäße, adstringierende bzw. antibakterielle Zusätze gemäß Beispiel 4

Katalysatorpaste	astringierender bzw.	Menge	pH-Wert
•	antibakterieller Zusatz	Zusatz	der Paste
		(Teile)	
4a	ohne Zusatz	0,0	6
4b	Triclosan	9,0	ω
4c	Epinephrin	9,0	8
4d	Chlorhexidine	9,0	11
4e	Hexetidine	9,0	6

KEIL&SCHAAFHAUSEN -43-

Verarbeitungs-, Abbindezeiten und Stabilitäten von Abformmaterialien auf Basis Alkoxysilylpolyether

Tabelle 5

Abformmaterial:	Verarbeitungszeit	Abbindezeit 2)	Stabilität:
	¢.		Abbindezeit nach einer
			Woche 60°C <sup>3)</sup>
Beispiel 1a	1,00 min	5,50 min	5,50 min
Beispiel 1b	1,00 min	3,25 min	3,25 min
Beispiel 1c	2,00 min	5,30 min	5,30 min
Beispiel 1d	1,50 min	5,00 min	5,00 min
Beispiel 1e	1,50 min	4,75 min	4,75 min
Beispiel 2a	2,00 min	6,50 min	6,50 min
Beispiel 2b	2,00 min	4,00 min	4,00 min
Beispiel 2c	2,00 min	6,00 min	6,00 min
Beispiel 2d	3,00 min	10,00 min	10,00 min
Beispiel 2e	2,50 min	7,50 min	7,50 min
Beispiel 2f	1,50 min	5,50 min	5,50 min
Beispiel 2g	2,50 min	8,00 min	8,00 min
Beispiel 2h	1,50 min	5,00 min	5,00 min

K 12 P 52

Kell & SCHAAFHAUSEN PATENTANWÄLTE

Beispiel 2i	< 15 sek	1,00 min	1,00 min
Beispiel 3a	3,00 min	8,50 min	8,50 min
Beispiel 3b	1,50 min	6,00 min	6,00 min
Beispiel 3c	< 30 sek	1,50 min	1,50 min
Beispiel 3d	< 30 sek	1,50 min	1,50 min
Beispiel 3e	0,75 min	4,00 min	4,00 min
Beispiel 4a	1,25 min	3,00 min	3,75 min
Beispiel 4b	1,25 min	3,00 min	3,50 min
Beispiel 4c	1,25 min	3,00 min	3,75 min
Beispiel 4d	1,25 min	3,50 min	3,50 min
Beispiel 4e	1,00 min	3,00 min	3,75 min
Vergleichsbeispiel 1	2,00 min	6,00	keine Aushärtung

1) gemäß ISO 2843

2) Das Abbindeende wurde mit dem Brabender Cycloviscograph E bestimmt. Asl Abbindeende wird der Punkt im aufgezeichneten Rheogramm definiert, an dem sich die Elastizität innerhalb von % Minute um weniger als 1% verändert.

3) Einlagerung in verschlossenen Schlauchbeuteln aus PE/AI/PE-Verbundfolie, Messung siehe unter

Tabelle 6
Technische Daten von erfindungsgemäßen Abformmaterialien auf Basis von Alkoxysilylpolyethern

	Beispiel 2b	Beispiel 4c
,	Katalysatorsalz aus	Zusatz von Epi-
	1, 8-Diazabicyclo	nephrin
	[5.4.0] undec- 7- en	
	mit Ethylhexansäure	
Konsistenz 1) Katalysator-	42 mm	41 mm
komponente B		
Konsistenz 1)	35 mm	35 mm
Basiskomponente A		
Konsistenz der Mischung 2)	34 mm	34 mm
Lineare Maßänderung <sup>3)</sup>	- 0,54 %	- 0,5 %
Shore A-Härte nach Abbin-	41	39
deende <sup>4)</sup>		
Shore A-Härte sofort nach	53	53
15 Stunden Lagerung <sup>4)</sup>		
Kontaktwinkel <sup>5)</sup>	45	45
Rückstellung nach der Ver- formung <sup>6)</sup>	98,6 %	98,3 %

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> in Anlehnung an ISO 4823, Konsistenz der Mischung, Belastungsgewicht 500 g, Belastungsdauer 15 s

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> gemäß ISO 4823, Konsistenz der Mischung, Belastungsgewicht 1500 g, Belastungsdauer 5 s

<sup>10 &</sup>lt;sup>3)</sup> gemäß ISO 4823

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> gemäß DIN 53505 mit digitalem Shore-Härteprüfgerät Fa. Zwick

- <sup>5)</sup> gemessen nach der Methode des liegenden Tropfens, Kontaktwinkelmeßsystem-Fa. Krüss G40, initialer Kontaktwinkel (Prüfkörperalter: Aufbringen des Tropfens 45 Sek. nach Mischbeginn), Messzeitpunkt: 30 Sek. nach Aufbringen des Tropfens, Verwendung von entmineralisiertem Wasser.
- 5 <sup>6)</sup> gemäß ISO 4823

## Patentansprüche:

1. Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial mit einer

#### Komponente A enthaltend

- a) wenigstens einen alkoxysilylfunktionellen Polyether,
- b) wenigstens einen verstärkenden Füllstoff  $b_1$ ) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g und/oder wenigstens einen nicht-verstärkenden Füllstoff  $b_2$ ) mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g.

#### und einer Komponente B enthaltend

- c) Wasser, sowie
- d) als Katalysator wenigstens eine Base d<sub>1</sub>) und/oder ein Salz aus einer Base mit einer Säure d<sub>2</sub>).
- 2. Dentalabformmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wenigstens Base d<sub>1</sub>) aus der Gruppe, welche aus organischen Basen, besonders bevorzugt Aminen, cyclische Aminen, Amiden, Guanidin, Guanidinderivaten, Harnstoff, Harnstoffderivaten, Sulfoxiden und Sulfimiden, Lewis-Basen und basischen Ionenaustauscherharzen ausgewählt ist.
- 3. Dentalabformmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Dentalabformmaterial als wenigstens eine Base d<sub>1</sub>) eine sterisch gehinderte Base enthält.
- 4. Dentalabformmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine starke, sterisch gehinderte Base d<sub>1</sub>) Diazabicyc-

25

20

15

5

lo[5.4.0]undec-7-en, tert-Butylimino-tris(dimethylamino)phosphoran, tert-Octylimino-Butylimino-tri(pyrrolidino)phosphoran, 2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyltris(dimethylamino)phosphoran, perhydro- 1,3,2-diazaphosphorin, 2-tert-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-Polystyrol, 1,3,2-diazaphosphorin auf perhydro-Ethyl-2,2,4,4,4-4∆5-catenadi(phosphazen), pentakis(diethylamino)-2Λ5, 4A5-catenadi(phosphazen); 1-tert-Butyl-4,4-4pentakis(diethylamino)-2\Lambda5, tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphor-anylidenamino]-1-tert-Octyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2- $2\Lambda^5.4\Lambda^5$ -catenadi(phosphazen), bis[tris(dimethylamino)-phosphor-anylidenamino]- $2\Lambda^5$ , $4\Lambda^5$ -2.8.9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1catenadi(phosphazen), 2,8,9-Triisopropyl-2,5,8,9-tetraaza-1phosphabicyclo[3.3.3]undecan, 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraaza-1phosphabicyclo[3.3.3]undecan, 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidin, N,Nphosphabicyclo[3.3.3]undecan, Dicyclohexylmethylamin, N,N-Diethylanilin, N,N-Diisopropyl-2-ethylbutylamin, 15 N,N-Diisopropylmethylamin, N,N-Diisopropyl-3-pentylamin, N,N-Dimethylanilin, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin, 1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, 7-Methyl-1,5-Diazabicyclo[4.3.0)non-5-en, 1,1,3,3-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en, Tetramethylguanidin, Quinuclidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Pempidin, Tribu-3,3,6,9,9-Pentamethyl-2,10-N-Ethyldiisopropylamin, tylamin, Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,8-naphthalendiamine, diazabicyclo-(4.4.0)dec-1-en, 2,4,6-Tri-tert-butylpyridin oder Tris(trimethylsilyl)amin ist.

- Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-5. durch gekennzeichnet, dass dieses, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,001 bis 1,0 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 mmol/g wenigstens einer Base d<sub>1</sub>) enthält.
  - Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da-6. durch gekennzeichnet, dass das Dentalabformmaterial als Katalysator d), ggf.

5

10

25

zusätzlich zu einer Base d<sub>1</sub>), wenigstens ein Salz aus einer Base mit einer Säure d<sub>2</sub>), besonders bevorzugt entweder ein Salz aus einer sterisch gehinderten Base mit einer schwachen Säure oder ein Salz aus einer schwachen Base mit einer starken Säure enthält.

- 5
- 7. Dentalabformmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Dentalabformmaterial als Katalysator d) wenigstens ein Salz von Diazabicycloundecen mit Ethylhexansäure, Ascorbinsäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure oder Benzoesäure oder ein Salz von Toluolsulfonsäure/ Schwefelsäure, Fluorsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Fluoroschwefelsäure mit Pyridin, Pentamethylanilin, Pyrrol oder N,N,2-,4-,6-Pentamethylanilin enthält.

15

10

8. Dentalabformmaterial nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Dentalmaterial in Komponente B, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,001 bis 1,0 mmol/g, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 und ganz besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 mmol/g wenigstens eines Salzes aus einer starken Base mit einer schwachen Säure d<sub>2</sub>) und/oder 0,0005 bis 0,5 mmol/g, besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,25 und ganz besonders bevorzugt 0,0005 bis 0,05 mmol/g wenigstens eines Salzes aus einer schwachen Base mit einer starken Säure d<sub>2</sub>) enthält.



- 9. Dentalabformmaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert für das Salzpaar aus einer sterisch gehinderten Base mit einer schwachen Säure zwischen 8 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 8 und 9, oder der pH-Wert für das Salzpaar aus einer starken Säure mit einer schwachen Base zwischen 2 und 7 und besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 beträgt.
- 10. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, da durch gekennzeichnet, dass die Komponente B des erfindungsgemäßen Zwei-

komponenten-Dentalabformmaterials, bezogen auf die Gesamtmischung, 0,005 bis 2 mmol/g, besonders bevorzugt 0,01 bis 1 mmol/g und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 mmol/g an Wasser enthält.

- 11. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Wasser zu Alkoxygruppen, jeweils bezogen auf die Gesamtmischung, zwischen 1:6 und 1:1,5und besonders bevorzugt zwischen 1:4 und 1:2 beträgt.
- 12. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B wenigstens einen verstärkenden Füllstoff e<sub>1</sub>) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g und/oder
  wenigstens einen nicht-verstärkenden Füllstoff e<sub>2</sub>) mit einer BET-Oberfläche von
  weniger als 50 m<sup>2</sup>/g enthält.
  - 13. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine verstärkende Füllstoff b<sub>1</sub>) in Komponente A einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,15 Gew.-% aufweist.
  - 14. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine nichtverstärkende Füllstoff b<sub>2</sub>) in der Komponente A einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 0,1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,05 Gew.-% aufweist.
  - 15. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A, bezogen auf die Gesamtmischung, 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz

15

5

25

besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, und die Komponente B 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-% wenigstens eines verstärkenden Füllstoffs  $b_1$ ),  $e_1$ ) enthält.

5

durch gekennzeichnet, dass die Komponente A, bezogen auf die Gesamtmischung, 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-%, und die Komponente B 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 75 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 70 Gew.-% wenigstens eines nichtverstärkenden Füllstoffs b<sub>2</sub>), e<sub>2</sub>) enthält.

10

17. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine alkoxysilylfunktionelle Polyether a) ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 500 bis 25.000 g/mol und besonders bevorzugt von 5.000 bis 20.000 g/mol aufweist.

15

18. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine alkoxysilylfunktionelle Polyether a) terminal angeordnete Alkoxysilylgruppen sowie einen Alkoxygruppengehalt von 0,02 bis 12 mmol/g, besonders bevorzugt von 0,04 bis 6 und ganz besonders bevorzugt von 0,04 bis 3 mmol/g, aufweist.

25

19. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der wenigstens eine Polyether a) als dritte Struktureinheit jeweils an den terminalen Alkoxysilylgruppen angeordnete Alkylenspacer, welche besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppen, ganz besonders bevorzugt  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppen und höchst besonders bevorzugt Methylengruppen sind, aufweist.

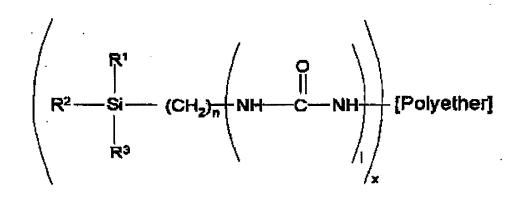
- 20. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Polyether a) als vierte Struktureinheit 0 bis 8 mmol/g, besonders bevorzugt 0 bis 4 mmol/g und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 2 mmol/g Urethangruppen und/oder 0 bis 8 mmol/g und besonders bevorzugt 0 bis 2 mmol/g Harnstoffgruppen aufweist.
- 21. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Struktureinheiten des wenigstens einen Polyethers a) gemäß

 $\begin{pmatrix}
R^{1} & C & C \\
R^{2} & C & C \\
R^{3} & C$ 

mit x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie m=0 oder 1, besonders bevorzugt m=1

oder gemäß

5



mit x=1 bis 6, bevorzugt x=2 bis 4 und ganz besonders bevorzugt x=2, n=1 bis 6, bevorzugt n=1 bis 3 und ganz besonders bevorzugt n=1 sowie l=0 oder 1, besonders bevorzugt l=1

angeordnet sind.

5

10

15

22. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses einen oder mehrere der folgenden Zusatzbzw. Hilfsstoffe enthält:

- f) Puffersalze,
- g) Wasserfänger,
- h) Pastenbildner,
- i) Tensid,
- j) Wirkstoff,
- k) Weichmacher,
- I) optische Abtastung ermöglichende Substanz,
- 20 m) Geschmacks- und/oder Geruchsstoff,
  - n) Diagnostik ermöglichende Substanz,
  - o) Fluoridisierungsmittel,
  - p) Bleichsubstanz,
  - q) Desensibilisierungsmittel,
- 25 r) Haftverbundvermittler,

K 12 P 52

- s) Farbstoff,
- t) Indikator,
- u) Stabilisator und/oder Antioxidanz.
- 23. Dentalabformmaterial nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Dentalmaterial wenigstens ein pH-Puffersystem f) enthält, welches besonders bevorzugt aus der aus Alkalimetallhydrogencarbonaten, Dialkalihydrogenphosphaten, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, Phthalsäure-Monoalkalisalzen, Phthalsäuremonotetramethylammoniumsalzen, Ammoniumsalzen von Aminen, cyclischen Aminen, Amiden und cyclischen Amiden bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
  - 24. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A wenigstens einen Wasserfänger g), welcher aus der Gruppe, welche aus Alkoxysilanen, Titanaten, Zirkonaten, Zeolithen, Aluminiumsulfat, wasserfreiem Calciumsulfat (bspw. Drierite®),
    Blaugel und Oxazolidinen besteht, ausgewählt ist, enthält.
  - 25. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B als Wasserfänger g) Vinyltrimethoxysilan, N-Trimethoxysilylmethyl-O-methylcarbamat und/oder 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan enthält.
  - 26. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A wenigstens einen Pastenbildner h) ausgewählt aus der Gruppe, welche aus Polyethern, Polyvinylpyrrolidonen, Polyurethanen, Polyestern, Wachsen, Vaseline, Paraffinölen, Siliconölen, Glycerin, Propylengycolen, Polypropylenglycolen, Ethylenglycolen, Polyethylenglycolen, Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Carboxy-

15

methyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Cellulose, Polysacchariden, Glycerin und Poly(meth)acrylsäuren besteht, enthält.

27. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente A und/oder die Komponente B
einen oder mehrere Wirkstoffe j), besonders bevorzugt Adstringentien, wie Epinephrine, antibakteriell und/oder antifugal wirkende Substanzen, wie Hexitidine,
Triclosane und/oder Chlorhexidin, enthält.

5

- 10 28. Dentalabformmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in Tuben, Dosen, Kartuschen oder Schlauchbeuteln gelagert und exakt proportioniert ist.
- 29. Mischung erhältlich durch Vermischen der Komponenten A und B des Zweikomponenten-Dentalabformmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Basiskomponente A mit der Katalysator-komponente B in einem Verhältnis von 1:2 bis 20:1, besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1 und ganz besonders bevorzugt von 2:1, 4:1 und 5:1, vermischt wird.
  - 30. Mischung nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kontaktwinkel der Mischung während der Verarbeitungszeit beim Einbringen in den Patientenmund einen Kontaktwinkel kleiner 50° ist.
- 31. Verwendung eines Dentalabformmaterials nach einem der Ansprüche 1
   25 bis 28 in der Dentalmedizin und/oder Dentaltechnik.

9. Februar 2004 K 12 P 52

## KEIL&SCHAAFHAUSEN PATENTANWÄLTE

Kettenbach GmbH & Co. KG Im Heerfeld 7

35713 Eschenburg

5

# Zusammenfassung:

# Kondensationsvernetzendes Zweikomponenten-Dentalabformmaterial auf Basis von alkoxysilylfuntkionellen Polyethern

15

Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Zweikomponenten-Dentalabformmaterialien bestehend aus einer Komponente A enthaltend

~

20



a) wenigstens einen alkoxysilylfunktionellen Polyether,

b) wenigstens einen verstärkenden Füllstoff  $b_1$ ) mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g und/oder wenigstens einen nichtverstärkenden Füllstoff  $b_2$ ) mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g,

25

und einer Komponente B) enthaltend

- c) Wasser, sowie
- d) als Katalysator wenigstens eine Base d<sub>1</sub>) und/oder ein Salz aus einer Base mit einer Säure d<sub>2</sub>).

30

9. Februar 2004 K 12 P 52